

电解液中钙磷组分对镁合金 MAO 生物陶瓷膜层特性的影响

许 蕾, 王泽鑫, 杜翠玲, 陈 静, 芦 笙

(江苏科技大学, 江苏 镇江 212003)

摘 要: 采用恒流模式, 通过单变量实验改变电解液中乙酸钙、六偏磷酸钠和磷酸二氢钠等钙磷组分的浓度, 在 AZ31 镁合金表面制备微弧氧化生物陶瓷膜, 观察分析膜层微观组织结构, 测定膜层表面 Ca/P 比、耐蚀性等, 探讨钙磷组分及其浓度对膜层组织和性能的影响, 进而对电解液进行优化, 并对优化后的膜层性能进行观察和分析。结果表明: 乙酸钙、六偏磷酸钠、磷酸二氢钠对膜层 Ca、P 元素含量及 Ca/P 比值有决定作用; 乙酸钙浓度越高, 膜层厚度越小, 但是均一性越好; 六偏磷酸钠浓度对膜层表面形貌和厚度几乎无影响, 其浓度越高, 膜层中 P 元素含量越高; 磷酸二氢钠浓度越高, Ca/P 比值越小。电解液优化后, 制备的膜层较为平整致密, 表面均匀分布 10.7 μm 左右的微孔, 但存在微裂纹; 膜层主要由 MgO、Mg 和少量 $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 SiO_2 等物相组成, 使硬度和耐蚀性比镁合金基体有明显提高; 膜层粗糙度 $R_a=0.45 \mu\text{m}$, 润湿角为 42.65°, 有利于细胞的附着与生长。

关键词: 镁合金; 微弧氧化; 生物陶瓷; 耐蚀性; 生物活性

中图分类号: TG146.2²

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)10-2576-07

镁合金密度小、比强度和比刚度高、阻尼性和切削性能好、易于回收, 因此被广泛应用于汽车制造、航空航天、电子等领域^[1]。镁是人体必需的常量元素之一, 约占体重的 0.05%, 其中 50% 沉积于骨骼, 48% 在细胞内部, 2% 溶于血液。镁合金具有与人骨相匹配的弹性模量并兼具较好的力学性能, 可避免应力遮挡效应^[2,3]。研究表明, 镁及镁合金生物相容性和可降解性好, 不会发生细胞溶解现象, 并能诱导骨形成^[4-8], 具有广阔的生物医用应用前景。

然而, 镁合金在体液中(含 Cl⁻ 离子)易发生腐蚀降解, 呈现出较高的化学和电化学活性, 严重制约了其在生物学上的应用与发展。微弧氧化技术(Micro-arc oxidation, MAO)是一种新型环保的表面改性方法, 所制备的膜层与基体结合紧密, 具有优良的耐蚀性、耐磨性, 并能形成多孔形貌, 有利于成骨细胞附着与生长^[9]。

近年来, 国内外学者对镁合金微弧氧化生物电解液进行了研究, Srinivasan 等^[10]应用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 Na_3PO_4 配制了 3 种不同浓度的电解液, 分别制得了厚度 23, 44, 69 μm 的膜层; 张向宇等^[11]在 CaCO_3 - Na_3PO_4 体系中制备了 Ca/P 原子比达 1.32 的涂层, 其表面微孔尺寸及分布均匀, 有利于羟基磷灰石或类骨磷灰石以及模拟体液浸泡处理中活性物质的生成。Wang 等^[12]在碱

性硅酸盐电解液中加入 TiO_2 溶胶, 以获得含有生物活性物质 TiO_2 的陶瓷膜, 发现随 TiO_2 溶胶浓度的增加, 陶瓷膜的耐腐蚀性减小。

为进一步研究镁合金 MAO 生物陶瓷膜, 本实验设计了一种新型的电解液体系(氢氧化钠+六偏磷酸钠+磷酸二氢钠+乙酸钙+硅酸钠), 其中钙磷组分(乙酸钙、六偏磷酸钠、磷酸二氢钠)对成骨因素 Ca/P 比有重要影响。因此以钙磷组分为研究对象, 进行单变量实验, 开展膜层形貌、孔隙率、粗糙度、Ca/P 比及耐蚀性的分析研究, 探索钙磷组分及其浓度对膜层组织和性能的影响。

1 实 验

实验材料为 AZ31 镁合金(质量分数: Al 3.1%, Mn 0.48%, Zn 0.88%, Fe 0.0027%, Cu 0.0015%, Ni 0.0005%, 余量 Mg), 矩形试样尺寸 20 mm×20 mm×4 mm。采用 WHD-20 型微弧氧化装置, 设置参数为: 恒流模式, 频率 500 Hz, 电流 0.8 A, 正占空比 40%, 负占空比 60%, 微弧氧化时间 15 min。选定基础电解液成分为: 2.8 g/L 氢氧化钠+6 g/L 硅酸钠+0.4 g/L 乙酸钙+0.94 g/L 六偏磷酸钠+1.1 g/L 磷酸二氢钠。

收稿日期: 2014-10-28

基金项目: 江苏高校优势学科建设工程资助项目(苏政办[2011]6); 江苏省先进焊接技术重点实验室资助项目(JSWT-11); 江苏省高校研究生科研创新计划资助项目(2014-1081)

作者简介: 许 蕾, 女, 1989 年生, 硕士生, 江苏科技大学材料科学与工程学院, 江苏 镇江 212003, E-mail: yzxl1989@163.com

由于氢氧化钠主要用以调节电解液 pH 值，硅酸钠主要影响膜层厚度和终电压^[13]，而乙酸钙、六偏磷酸钠和磷酸二氢钠的浓度对膜层的成骨因素 Ca/P 比有重要影响^[14]，因此实验时固定氢氧化钠和硅酸钠的浓度，依次对乙酸钙、六偏磷酸钠、磷酸二氢钠进行单变量优化实验。根据六偏磷酸钠对钙离子的络合作用，按照络合物 Ca/P 摩尔比 1:10, 1:8, 1:6 计算获得以下各组分的浓度变化量分别为：

乙酸钙：0.24, 0.31, 0.40 g/L；六偏磷酸钠：0.94, 1.41, 1.88 g/L；磷酸二氢钠：0.55, 0.83, 1.1 g/L。

实验时先改变乙酸钙浓度，保持其他组分为基础成分浓度，经单变量实验得到最佳乙酸钙浓度，并在后续实验中固定乙酸钙为最佳浓度，以此类推。通过单变量实验研究钙磷组分浓度变化对膜层表面形貌、表面成分及性能的影响，并优化电解液。

采用 LEXTOLS4000 激光扫描共聚焦显微镜和 JSM-6480 型扫描电镜观察膜层表面形貌，并借助 ImageJ 软件测量膜层表面孔隙率及孔径，用 INCA 能谱仪分析表面元素，用 XRD-6000 X 射线衍射仪分析膜层物相；利用 LEXTOLS4000 激光扫描共聚焦显微镜、CMI233 膜层测厚仪分别测量膜层表面粗糙度、膜层厚度；通过静态失重法 Ringers' 液浸泡试验和接触角实验分别测试膜层的腐蚀速率和润湿性；采用 MD-5 型显微硬度仪测量膜层维氏硬度。

2 结果与分析

2.1 乙酸钙浓度对膜层的影响

乙酸钙浓度分别为 0.24, 0.31, 0.4 g/L 时制备的膜层厚度(*h*)及其腐蚀速率(*v*)如图 1a 所示，表面形貌如图 2 所示，孔隙率、粗糙度及厚度方差见表 1。随乙酸钙浓度提高，膜层厚度减小，但膜厚方差也随之减小，表明膜厚越来越均匀。乙酸钙浓度为 0.40 g/L 时膜厚方差最小，且膜厚较均匀，腐蚀速率最低(0.0412 g/m² h)；0.24 g/L 时制备的膜层虽然厚度最大，但很不均匀，腐蚀较快(0.0930 g/m² h)，说明膜厚的均匀性对耐蚀性有着较大的影响。

由图 2 和表 1 可以发现，3 种乙酸钙浓度条件下均制得了表面多孔的膜层，孔隙率均在 13%~16%，膜层粗糙度 $R_a=1.2\sim 1.6\ \mu\text{m}$ ，且随着乙酸钙浓度升高，膜层表面熔融物减少，表面微孔分布变均匀，表明乙酸钙有助改善成膜质量。实验中发现在配制电解液时，加入极少量的乙酸钙时，溶液立即变成乳白色悬浊液，表明乙酸钙浓度的微小变化会导致电解液特性及电导率较大变化。可以认为，当乙酸钙浓度提高时，电解液的导电能力增强，脉冲电流变大，放电火花产生的

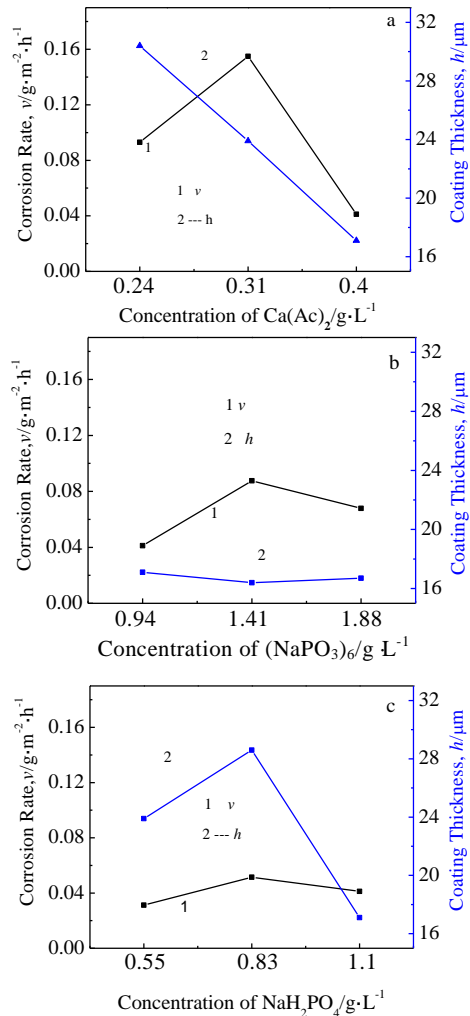


图 1 各组分不同浓度制得膜层厚度-腐蚀速率关系
Fig.1 Coating thickness-corrosion rate with different compositions: (a) Ca (Ac)₂, (b) (Na₂PO₃)₆, and (c) NaH₂PO₄

瞬间能量足以击穿氧化膜较多部位，产生大量的放电通道，在放电通道内发生一系列化学、等离子反应，熔融产物经熔融烧结和快速凝固，形成“火山口”的表面形貌^[15,16]，导致微孔数量增加且分布趋于均匀，膜层厚度方差变小。同时，脉冲电流变大后，膜层的溶蚀速率也增加，导致最终膜层厚度下降。此外，由图明显可见，3种浓度下的膜层表面均分布着大小不一的微裂纹，以贯穿微孔、环绕微孔或以微孔为中心呈辐射状分布。

表 2 是各组分不同浓度对应的膜层表面 Ca/P 比，3 种乙酸钙浓度的膜层 Ca/P 比值均较小(0.36~0.49)，差别不大。其中，乙酸钙浓度为 0.31 g/L 时，生物活性 Ca 元素的含量最大，此时 P 元素的含量也较大，但膜层表面熔融堆积物多，微孔较少且分布不均(如图 2)，膜层厚度均一性差，腐蚀速率最大(0.1549 g/m² h)，

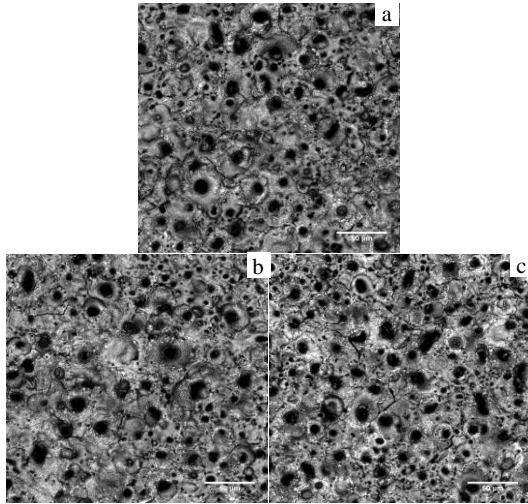


图 2 不同乙酸钙浓度膜层的表面形貌

Fig.2 Surface morphology of the coatings with different concentration of Ca(Ac)₂: (a) 0.24 g/L, (b) 0.31g/L, and (c) 0.40 g/L

表 1 各组分不同浓度制得膜层表面孔隙率-粗糙度-厚度方差数据

Table 1 Data of porosity-roughness-thickness variance of the coatings

Composition	Concentration/ g L ⁻¹	Porosity/ %	Roughness/ μm	Thickness variance
Ca(Ac) ₂	0.24	14.1	1.64	2.26
	0.31	13.1	1.68	0.90
	0.40	15.4	1.22	0.27
(Na ₂ PO ₃) ₆	0.47	15.2	1.21	0.72
	0.94	15.4	1.22	0.27
	1.41	14.1	1.21	0.45
NaH ₂ PO ₄	1.88	11.2	1.24	0.65
	0	7.6	1.43	1.98
	0.55	14.7	0.45	0.52
Optimized	0.83	10.0	1.71	1.82
	1.10	15.4	1.22	0.27
	-	14.7	0.45	0.52

表 2 各组分不同浓度制得膜层表面 Ca/P 比

Table 2 Ca/P ratio of the coatings with different compositions

Composition	Concentration/g L ⁻¹	Content/at%		Ca/P
		Ca	P	
Ca(Ac) ₂	0.24	3.79	10.42	0.36
	0.31	5.10	10.48	0.49
	0.40	2.86	7.25	0.39
(Na ₂ PO ₃) ₆	0.47	1.94	6.26	0.31
	0.94	2.86	7.25	0.39
	1.41	1.89	9.08	0.21
	1.88	2.32	9.33	0.25
NaH ₂ PO ₄	0	7.84	7.29	1.08
	0.55	5.11	8.14	0.63
	0.83	5.42	9.31	0.58
	1.10	2.86	7.25	0.39
Optimized	-	5.11	8.14	0.63

耐蚀性差。综上所述，结合各个因素，为利于细胞粘附与增长，并且保证较好的耐蚀性和较高的 Ca/P 比值，选定较优的乙酸钙浓度为 0.40 g/L。

2.2 六偏磷酸钠浓度对膜层的影响

六偏磷酸钠浓度为 0.94, 1.41, 1.88 g/L 时制备的膜层厚度及其腐蚀速率如图 1b, 表面形貌如图 3a, 3b, 3c, 孔隙率、粗糙度及厚度方差见表 1。六偏磷酸钠的浓度变化对膜层厚度影响不大, 均在 16.5 μm 左右, 其中 0.94 g/L 时制得的膜厚方差最小, 最为均匀, 且膜层腐蚀速率最小, 耐蚀性最好; 3 种浓度下的膜层表面形貌差异较小, 表面均布满微孔并有明显的微裂纹, 膜层粗糙度均较小(R_a=1.2 μm 左右), 孔隙率在 11.2%~15.4%, 0.94 g/L 时表面孔隙率最大(15.4%)。

由表 2 可见, 随(NaPO₃)₆ 浓度的增大, 膜层中 P 元素的含量增大, 而 Ca 元素的含量变化相对较小, 故 Ca/P 比值呈下降趋势。这主要是由于乙酸钙的浓度不变, 而(NaPO₃)₆ 的浓度不断增大, 在溶液中电离水解成相对较多的 PO₃⁻ 离子, 其中一部分与 Ca²⁺ 形成 [Ca₂(PO₃)₆]²⁻ 阴离子, PO₃⁻ 离子和 [Ca₂(PO₃)₆]²⁻ 阴离子均能参与膜层形成的反应, 从而使得膜层中 P 含量增大。当乙酸钙浓度为 0.94 g/L 时, 膜层 Ca/P 比值最大(0.39)。

为进一步优化六偏磷酸钠浓度, 以获得更优的膜层特性, 在其他条件不变情况下, 将六偏磷酸钠浓度降为 0.47 g/L, 获得的膜层表面形貌见图 3d。可以发现, 其表面仍布满微孔, 膜层厚度为 16.2 m, 但膜厚方差变大(0.72), 膜层厚度均匀性变差, 因而导致其相

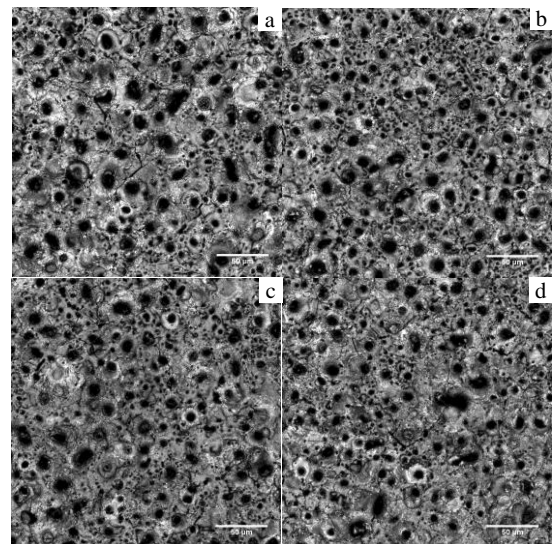


图 3 不同六偏磷酸钠浓度膜层的表面形貌

Fig.3 Surface morphology of the coatings with different concentration of (Na₂PO₃)₆: (a) 0.94 g/L, (b) 1.41 g/L, (c)1.88 g/L, and (d) 0.47 g/L

应的腐蚀速率($0.0840 \text{ g/m}^2 \text{ h}$)明显高于 0.94 g/L 时($0.0412 \text{ g/m}^2 \text{ h}$), Ca/P 值也变小(0.31)。因此以 Ca/P 比值和耐蚀性为主要参考指标, 选定六偏磷酸钠的优化浓度为 0.94 g/L 。

2.3 磷酸二氢钠浓度对膜层的影响

磷酸二氢钠浓度为 $0.55, 0.83, 1.1 \text{ g/L}$ 时制备的膜层厚度及其腐蚀速率如图 1c 所示, 表面形貌如图 4a, 4b, 4c, 孔隙率、粗糙度及厚度方差见表 1。磷酸二氢钠浓度为 0.83 g/L 时膜层厚度最大($28.6 \mu\text{m}$), 但腐蚀速率最高($0.0515 \text{ g/m}^2 \text{ h}$); 而浓度较小(0.55%)时的膜层厚度虽然不高($23.9 \mu\text{m}$), 但腐蚀速率最低($0.0312 \text{ g/m}^2 \text{ h}$)。

对此, 为了解磷酸二氢钠对膜层的贡献, 特做了一组无磷酸二氢钠的实验, 获得的膜层表面形貌如图 4d, 其表面粗糙且孔隙率低(7.6%)。对比 4 个浓度下数据可发现: 当磷酸二氢钠浓度为 0 和 0.83 g/L 时, 膜层虽有一定厚度(22.2 和 $28.6 \mu\text{m}$), 但是厚度方差较大, 膜层各处厚度不均匀, 导致此二浓度下膜层腐蚀速率较大, 耐蚀性较差(0.0569 和 $0.0515 \text{ g/m}^2 \text{ h}$); 而磷酸二氢钠浓度为 0.55 g/L 时, 膜厚较大且耐蚀性最好(如图 1c)。

当磷酸二氢钠浓度为 0 时, 电解液导电性较差, 能击穿部位较少, 导致膜层表面微孔数目少, 孔隙率较低, 膜层表面不均匀, 粗糙度较大。随磷酸二氢钠浓度提高, 电解液导电性增加, 膜层击穿生长能力增强, 膜厚和孔隙率提高, 膜层均匀性也得到改善。但超过一定浓度后膜层的溶蚀速率也增加, 膜层厚度反而减小, 因溶蚀不均, 粗糙度也变大。因此, 只有在一定的磷酸二氢钠浓度范围内(如 0.55 g/L), 才能获得综合性能(厚度、均匀性)较好的膜层。而超过这一范围, 如浓度为 0.83 g/L 时, 膜层表面有大量熔融物堆积和覆盖了一些孔洞, 导致表面粗糙度很大且孔隙率较小。张欣宇等人在磷酸二氢钠体系电解液中制备铝合金微弧氧化膜的研究中也发现类似现象, 当磷酸二氢钠含量在 $0.5 \sim 0.7 \text{ mol/L}$ 时, 膜层成膜率和光洁度等综合性能较好^[17]。

由表 2 可知, 随着磷酸二氢钠浓度的提高, 膜层表面 Ca/P 比值有所降低, 浓度为 0 时膜层表面 Ca/P 比值达到 1.08 , 但是此时膜层表面形貌较差, 孔隙率低, 粗糙度大, 不利于细胞粘附与增长, 且腐蚀速率较快, 不能满足植入体的需求。因此选定最佳磷酸二氢钠浓度为 0.55 g/L 。

2.4 优化后膜层特性

通过以上单变量实验获得的优化氢氧化钠-硅酸钠电解液体系为: 2.8 g/L 氢氧化钠+ 6 g/L 硅酸钠+ 0.4

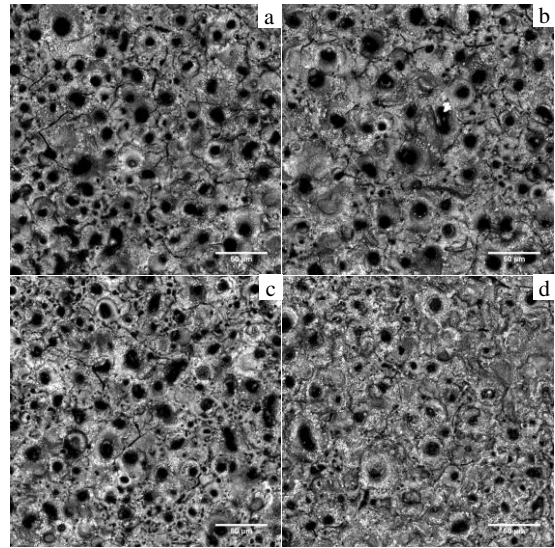


图 4 不同磷酸二氢钠浓度膜层的表面形貌

Fig.4 Surface morphologies of the coatings with different concentration of NaH_2PO_4 : (a) 0.55 g/L , (b) 0.83 g/L , (c) 1.10 g/L , and (d) 0 g/L

g/L 乙酸钙+ 0.94 g/L 六偏磷酸钠+ 0.55 g/L 磷酸二氢钠, 对应的是前述单变量实验中磷酸二氢钠浓度为 0.55 g/L 时制得的膜层(图 4a)。图 5 为对应膜层 SEM 表面微观形貌, 明显可见, 优化后膜层的表面微孔分布较为均匀, 表面较为致密, 但仍有少量裂纹。经测量, 优化后的膜层表面平均孔径为 $10.7 \mu\text{m}$, 且微孔大小趋于均匀。

根据能谱扫描结果, 优化后膜层表面 Ca/P 比值为 $0.63(\text{Ca}:5.11 \text{ at } \%, \text{P}:8.14 \text{ at } \%)$ 。图 6 为膜层表面“火山口”状放电通道口内外微区的能谱分析数据, 可以发现: 在放电通道口内, Ca 元素的含量较高($71.32\text{at}\%$); 在放电通道口外, Ca 元素的含量较低($2.92\text{at}\%$)。由此可以认为, 微弧氧化反应在放电通道口内进行的较为剧烈, 溶液中电离以及络合的 Ca^{2+} 、 OH^- 、 $[\text{Ca}_2(\text{PO}_3)_6]^{2-}$ 等离子在其间进行了剧烈反应, 且放电通道口数目越多, 越有利于 Ca 元素含量的提高。

图 7 为优化后微弧氧化膜层的 XRD 分析结果, 主要由 MgO 、 Mg 和少量 $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 SiO_2 等物相构成。上述陶瓷相的存在使膜层硬度(2230.1 MPa)比基体(597.8 MPa)大幅提高, 同时显著降低了镁合金的腐蚀速率: 由基体的 $0.2011 \text{ g/m}^2 \text{ h}$ 降至优化后膜层的 $0.0312 \text{ g/m}^2 \text{ h}$, 且低于所有未优化膜层的腐蚀速率。

优化后膜层表面具有较低的粗糙度($R_a=0.45 \mu\text{m}$), 表面较为平整。膜层表面由于瞬间高温作用击穿形成了大量大小不一的孔洞, 孔洞周围有一定的高

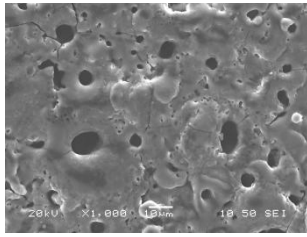


图 5 优化膜层表面 SEM 照片

Fig.5 SEM image of the optimized coating surface

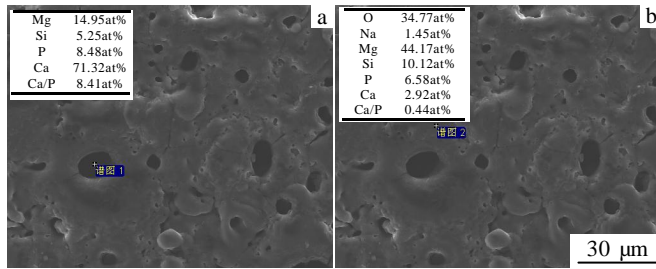


图 6 优化膜层微孔内外点扫描结果

Fig.6 Point scanning data in (a) and out of (b) the micropore

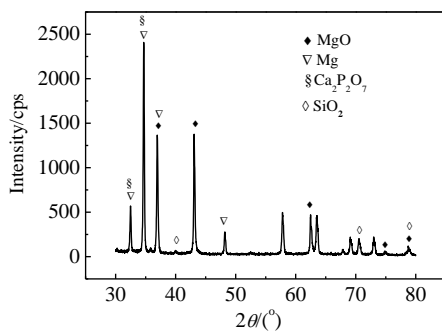


图 7 微弧氧化膜 XRD 分析

Fig.7 XRD pattern of MAO coating

熔融物，这些孔洞和熔融物使得膜层表面具有一定的粗糙度，这有利于细胞的粘附与增长。优化后膜层对水的接触角为 42.65°，具有较好的润湿性。研究表明材料表面对水润湿角在 60°~80°时即可很好地吸附细胞，且材料对水接触角越小，润湿性越好^[18]。因此，接触角为 42.65°时细胞可以在膜层上很好地粘附与生长。

3 讨论

本实验采用微弧氧化法制备生物陶瓷膜，能在基体原位生成多孔的含有钙磷元素的陶瓷层，使得膜层具有供细胞粘附乃至嵌入生长的机会，同时钙磷元素的存在有利于羟基磷灰石或类骨磷灰石以及后期体内外实验

活性物质的生成^[11]，无需再进行后处理。

一般认为，膜层较厚有利于提高耐蚀性，但膜层的耐蚀性与厚度之间并非简单相关^[19]，膜层厚度的均匀性、膜层致密性及表面形貌等均对膜层耐蚀性有重要影响。其中，膜层厚度的均匀性可用厚度方差表征，当膜层厚度方差较大，即膜层各处厚度不均时（如图 8），膜层较薄区（如图 8a 箭头所示）的基体会优先暴露而被腐蚀，此处即成为腐蚀源，使耐蚀性很差的基体不断被腐蚀，加速腐蚀进程。同时，由于膜层具有微孔和微裂纹，使膜层较薄处基体受膜层保护的作用被进一步削弱，实际覆盖膜厚更小（如图 8b 箭头所示），在相同介质环境下，腐蚀液首先经由微孔和微裂纹进入膜层内部，膜层不均匀使得膜层较薄处基体更易暴露，导致耐蚀性变差。例如，乙酸钙浓度为 0.4 g/L 时，虽然其膜厚最小（17.1 μm），但膜厚方差极小（0.27），各处膜层的厚度很均匀，故其耐蚀性最好；反之，乙酸钙浓度为 0.24 g/L 时，膜厚最厚（30.4 μm），但膜层膜厚方差却很大（2.26），因此耐蚀性反而较差。因此，乙酸钙浓度从 0.24 g/L 提高至 0.4 g/L，虽然其平均膜层厚度减小，而耐蚀性却提高。

此外，膜层均匀性或膜厚方差还受膜层表面粗糙度影响，若粗糙度很大，则膜层表面会出现很大的“峰谷差(Δh)”（如图 8c 所示），这也会导致膜厚方差变大；反之，则膜厚方差变小。例如，磷酸二氢钠浓度为 0.83 g/L 时，膜层厚度较厚（28.6 μm），孔隙率也较小，但其粗糙度很大（1.71 μm），导致膜厚方差大（1.82），耐蚀性较低；而磷酸二氢钠浓度为 0.55 g/L 时，虽膜层厚度较薄（23.9 μm），但粗糙度小（0.45 μm），有利于减小膜厚方差（0.52），因此耐蚀性更优。

因此，结合膜厚、膜厚方差、表面粗糙度及耐蚀性可以发现，膜层表面越光滑，膜厚越厚（膜厚方差应尽量小），并有一定的致密度，膜层耐蚀性就越好。

获得的膜层表面分布着“火山口”状的微孔，这是因为微弧氧化过程中放电火花会产生瞬间高能量，放电火花在微弧氧化过程中持续不断，持续的瞬间高能足以击穿氧化膜的较多部位，产生大量的放电通道，同时在瞬间高温作用下，溶液与试样在放电通道内发生一系列复杂的反应，使得被烧结的产物凝固，从而形成“火山口”的表面形貌^[15,16]，也正是这些复杂的反应使得溶液中的元素进入到膜层。根据 XRD 结果，膜层主要由 MgO、Mg 和少量 Ca₂P₂O₇ 和 SiO₂ 等相构成，其中 Mg 来自基体，Ca₂P₂O₇ 来自溶液中的复杂反应：



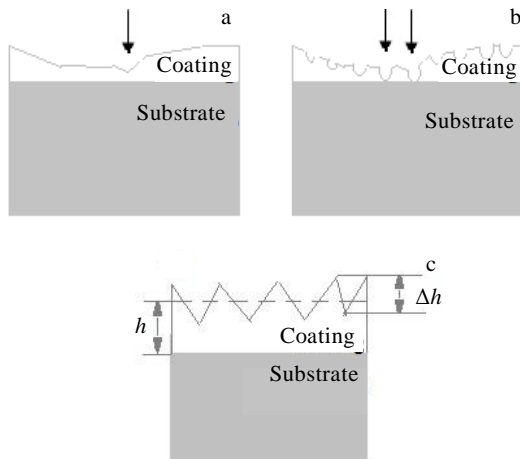
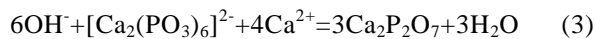


图 8 不均匀膜层示意图

Fig.8 Sketch of inhomogeneous coatings



微弧氧化过程中, Mg 在瞬间高温高压作用下发生微区熔融, 并通过电泳作用进行扩散, 同时与吸附在基体表面的 O 原子迅速反应生成 MgO 并沉积在基体表面^[20]。MgO、Ca₂P₂O₇ 和 SiO₂ 均为高熔点相, 其熔点分别为 2800, 1353 和 1723 °C, 因此膜层具有较好的耐热性, 同时这也证明了微弧区具有很高的瞬间温度, 并且表明在瞬间高温作用下, 溶液中的离子也直接参与了反应。

同时, 在瞬间高温作用下, 膜层表面的各个物相会发生不同程度的膨胀, 且各相膨胀系数与膨胀方向不同, 将会产生热应力, 从而产生裂纹。由于微孔是应力集中区, 故大多裂纹均是穿过微孔或以微孔为中心呈辐射状分布。

4 结 论

1) 在本实验条件下, 乙酸钙浓度越高, 膜层厚度越小, 但是均一性越好; 六偏磷酸钠浓度对膜层表面形貌和厚度几无影响, 其浓度越高, 膜层中 P 元素含量越高; 磷酸二氢钠浓度越高, 膜层表面 Ca/P 值越小。

2) 当膜厚较为均匀时, 膜层表面越光滑、膜厚越厚, 膜层耐蚀性越好。

3) 微弧氧化反应在放电通道口内进行较为剧烈, 微孔越多, 越有利于 Ca 含量提高。

4) 微弧氧化生物陶瓷膜主要由 MgO、Mg 和少量 Ca₂P₂O₇、SiO₂ 等物相构成, 这些相使得膜层具有较高的硬度和较好的耐蚀性。

参考文献

References

- [1] Huang Xiaoyan(黄晓艳), Zhou Hong(周宏). *Southern Metals*(南方金属)[J], 2004, 138: 4
- [2] Huang Jingjing(黄晶晶), Yang Ke(杨柯). *Materials Review*(材料导报)[J], 2006, 20(4): 67
- [3] Dai Kerong(戴尅戎). *Journal of Medical Biomechanics*(医用生物力学)[J], 2001, 15(2): 69
- [4] Zhang Guangdao(张广道), Huang Jingjing(黄晶晶), Yang Ke(杨柯) et al. *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2007, 43(11): 1186
- [5] Li Longchuan, Gao Jiangcheng. *Surf Coat Techn*[J], 2003, 185: 92
- [6] Wang Yongwei(王永伟), Zhang Yonghong(张永红). *Shanxi Medical Journal*(山西医药杂志)[J], 2007, 36(6): 444
- [7] Zhang Jia(张佳), Zong Yang(宗阳), Fu Penghuai(付彭怀) et al. *Chinese Journal of Tissue Engineering Research*(中国组织工程研究与临床康复)[J], 2009, 13(29): 5747
- [8] Ge Shuping(葛淑萍), Wang Guixue(王贵学), Shen Yang(沈阳) et al. *Materials Review*(材料导报)[J], 2010, 24(3): 124
- [9] Ma Wei(马威), Shi Huiying(时惠英), Liu Baolin(刘宝林) et al. *Journal of Practical Stomatology*(实用口腔医学杂志)[J], 2005, 21(1): 106
- [9] Chen Fei, Zhou Hai, Yao Bin et al. *Surface & Coatings Technology*[J], 2007, 201: 4905
- [10] Srinivasan Bala P, Liang J, Blawert C et al. *Applied Surface Science*[J], 2010, 256 (12): 4017
- [11] Zhang Xiangyu(张向宇). *Thesis for Master Degree*(硕士论文)[D]. Jiamusi: Jiamusi University, 2008: 1
- [12] Wang Y M, Wang F H, Xu M J et al. *Applied Surface Science*[J], 2009, 255(22): 9124
- [13] Lu Sheng(芦笙), Xu Rongyuan(徐荣远), Chen Jing(陈静) et al. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2010, 20(10): 1868
- [14] Liu Liang(刘亮), Guo Feng(郭峰), Li Pengfei(李鹏飞) et al. *Surface Technology*(表面技术)[J], 2009, 38(3): 37
- [15] Liu Yaping(刘亚萍), Duan Lianghui(段良辉), Pan Junde(潘俊德) et al. *Material Protection*(材料保护)[J], 2006, 39(2): 49
- [16] Zhang Qun(张群). *Thesis for Master Degree*(硕士论文)[D]. Xi'an: Xi'an University of Technology, 2006: 1
- [17] Zhang Xinyu(张欣宇), Fang Ming(方明). *Material Protection*(材料保护)[J], 2002, 35(8): 39
- [18] Zhang Li(张利), Li Yubao(李玉宝), Lü Guoyu(吕国玉) et al. *Journal of Functional Materials*(功能材料)[J], 2006, 37(12): 1970
- [19] Zhang Rongfa(张荣发), Shan Dayong(单大勇), Chen

Rongshi(陈荣石) *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2007, 10(17): 1574

al. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2010, 20(8): 1467

[20] Ma Ying(马颖), Zhan Hua(詹华), Ma Yuezhou(马跃洲) *et*

Influence of the Ca- or P-containing Electrolyte Compositions on Properties of Micro-arc Oxidation Coatings Fabricated on Mg Alloy

Xu Lei, Wang Zexin, Du Cuiling, Chen Jing, Lu Sheng

(Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212003, China)

Abstract: Micro-arc oxidation was conducted on AZ31 Mg alloy under CC mode by single variable experiments to improve its corrosion resistance and bio-activity. The microstructure, Ca/P ratio and corrosion rate were studied to investigate the influence of the Ca- or P-containing compositions on the coating. Furthermore, the properties of the optimized coating were studied. The results reveal that Ca/P ratio depends on the concentration of $\text{Ca}(\text{Ac})_2$, $(\text{Na}_2\text{PO}_3)_6$ and NaH_2PO_4 . With the increase of $\text{Ca}(\text{Ac})_2$, the coating thickness decreases, but it becomes more uniform; while $(\text{Na}_2\text{PO}_3)_6$ has little effects on surface morphology or coating thickness. The content of P increases with $(\text{Na}_2\text{PO}_3)_6$. The more NaH_2PO_4 , the bigger the pore size and the smaller Ca/P ratio. The optimized coating possesses a flat and compact surface covered by micropores with diameters of about 10.7 μm and there are microcracks. And the coating phases are mainly MgO, Mg and a small amount of $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ and SiO_2 , which make the coating harder and more resistant to corrosion. The coating roughness R_a is 0.4482 μm and the wetting angle is 42.65°, which are good for cells to adhere to and grow on.

Key words: Mg alloy; micro-arc oxidation; bio-ceramic; corrosion resistance; bio-activity

Corresponding author: Lu Sheng, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212003, P. R. China, Tel: 0086-511-84403699, E-mail: lusheng88168@qq.com